

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-022978

(43)Date of publication of application : 06.02.1984

(51)Int.Cl.

C09J 7/00
C08L 23/08
C09J 3/14
// H01L 31/04

(21)Application number : 57-133068

(71)Applicant : DU PONT MITSUI POLYCHEM CO
LTD

(22)Date of filing : 30.07.1982

(72)Inventor : ISHIHARA JUICHI
TATSUMI TETSUJIRO
MIYAMOTO REIJI
FUJIWARA AKIRA

(54) CAULKING ADHESIVE SHEET AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled sheet having high antistaticity and excellent blocking resistance, and applicable by means of inexpensive vacuum heating process, by forming a molding material containing an ethylene copolymer and an organic peroxide in the form of sheet, and embossing both faces of the sheet.

CONSTITUTION: A molding material containing an ethylene copolymer (preferably ethylene-vinyl acetate copolymer), an ethylene copolymer and a coupling agent or a silane-modified ethylene copolymer, and an organic peroxide (e.g. t-butyl peroxyisopropyl carbonate), is extruded with a T-die extruder in the form of molten web at a temperature below the decomposition point of the organic peroxide. The web is pressed by passing, together with embossed release paper, through the gap between a cooling roll having embossing pattern and a press rubber roll, and cooled and solidified to obtain the titled sheet having embossed patterns at both surfaces preferably to a depth of $\geq 0.03\text{mm}$.

USE: For the module of solar cell.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—22978

⑬ Int. Cl.³
C 09 J 7/00
C 08 L 23/08
C 09 J 3/14
// H 01 L 31/04

識別記号

庁内整理番号
6770—4 J
6609—4 J
7102—4 J
7021—5 F

⑭ 公開 昭和59年(1984) 2月6日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑮ 充填接着材シートおよびその製造法

⑯ 特 願 昭57—133068

⑰ 出 願 昭57(1982) 7月30日

⑱ 発 明 者 石原重一
市原市有秋台西2の4の1

⑲ 発 明 者 辰己鉄次郎
市原市青葉台6の19の3

⑲ 発 明 者 宮本禮次
市原市有秋台西2の5

⑲ 発 明 者 藤原晃
市原市有秋台東1の1

⑳ 出 願 人 三井ポリケミカル株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2
番5号

㉑ 代 理 人 弁理士 吉田俊夫

明 細 書

1 発明の名称

充填接着材シートおよびその製造法

2 特許請求の範囲

1. エチレン系共重合体および有機過酸化物を含有する成形材料から成形され、その両面にエンボス模様が施されている太陽電池モジュール用充填接着材シート。

2. 0.03 mm以上の深さのエンボス模様が施されている特許請求の範囲第1項記載の充填接着材シート。

3. 更にカップリング剤を含有する成形材料から成形された特許請求の範囲第1項記載の充填接着材シート。

4. エチレン系共重合体がシラン変性エチレン系共重合体として成形材料に用いられ、成形された特許請求の範囲第1項記載の充填接着材シート。

5. 有機過酸化物と共にシラノール縮合触媒を含有する成形材料から成形された特許請求の範囲第4項記載の充填接着材シート。

6. 下部基板保護材、充填接着材シート、太陽電池素子、充填接着材シートおよび上部透明保護材を重ねた太陽電池モジュールに用いられる特許請求の範囲第1項記載の充填接着材シート。

7. 充填接着材シートを中間層とし、いずれか一方の保護材の内向面上に太陽電池素子を形成させた上部透明保護材および下部基板保護材を前記中間層充填接着材シートの上下に重ねた太陽電池モジュールに用いられる特許請求の範囲第1項記載の充填接着材シート。

8. エチレン系共重合体および有機過酸化物を含有する、ドライブレンドされた成形材料を、該有機過酸化物が実質的に分解しない温度でターゲイ押出機から溶融ウェブとして押出し、エンボス加工された剥離紙と共に、エンボス模様を刻設した冷却ロールと圧着ゴムロールとの間を通して圧着し、冷却固化させることを特徴とする両面にエンボス模様が施された充填接着材シートの製造法。

9. エチレン系共重合体および有機過酸化物を含有する、ドライブレンドされた成形材料を、該

有機過酸化物が実質的に分解しない温度でT-ダイ押出機から溶融ウェブとして押出し、エンボス模様を刻設した冷却ロールと圧着ゴムロールとの間を通して圧着し、一旦冷却固化させて片面エンボスシートとした後、該片面エンボスシートの非エンボス面側に剥離紙を重ね、インラインまたはオフラインで、剥離紙と接していないウェブ表面を前記有機過酸化物が実質的に分解しない温度に再度加熱し、剥離紙積層ウェブをロールと圧着ゴムロールとの間を通して圧着し、冷却固化させることを特徴とする両面にエンボス模様が施された充填接着材シートの製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、充填接着材シートおよびその製造法に関する。更に詳しくは、太陽電池モジュールに有効に用いられる、改善された接着性を示す充填接着材シートおよびその製造法に関する。

近年、石油を主とする既存のエネルギー源の枯渇が指摘され、代替エネルギー源の開発が必要となつてきており、この中で太陽光発電はクリーン

のようなものが挙げられる。

(1) シリコン半導体などのウェハが、熱膨張収縮に基因する内部歪によつて破壊されるのを防ぐために、エラストマー的特性を有していなければならない

(2) 太陽光が外部保護材、充填接着材、シリコン半導体と順次透過して始めて発電が可能となる訳であるから、この間に使用される充填接着材は太陽光の光線透過率が高くなければならない

(3) 外部保護材との接着性が良好でなければならない

(4) シリコン半導体などのウェハは起電力が小さく、このためウェハを直列または並列に連結することにより有用な電圧が得られるので、連結材料を腐食せずかつ絶縁耐圧が高くなければならない

(5) 長期間にわたる屋外放置により、上記の各性質に変化がないこと

これらの特性を有するものとして、従来は加熱架橋型の液状シリコン樹脂が使用されてきたが、これは高価であり、塗布および接着の工程が長く、

なエネルギー源として、また無尽蔵な太陽輻射エネルギーを利用するものとして、その早急な実用化および普及化が望まれている。太陽光発電は、太陽電池により太陽の輻射エネルギーを直接電気エネルギーに変えるものであり、この機能は半導体、一般にはシリコン半導体、セレン半導体などの量子効果を利用することにより得られる。

ところで、シリコン半導体などは、直接外気にさらされるとその機能が低下するので、外気からの保護を目的として、例えばガラス、アクリル樹脂、カーボネート樹脂などからなる上部透明保護材およびガラス、ステンレススチール、アルミニウム、プラスチックなどからなる下部基板保護材によつて保護される。この際、太陽光発電に利用される高性能なシリコン半導体は、通常はウェハ（薄膜小片）であるので、このウェハをインターコネクターを用いて直列または並列に配列し、電気的に結線、固定化する必要があり、こうした必要性から充填接着材が一般に使用される。

この充填接着材に要求される物性としては、次

自動化に不適であるなどの欠点があつた。このため、最近では合せガラスで実績のあるポリビニルブチラール樹脂のシートが利用され始めているが、これも太陽電池用の充填接着材としては必ずしも満足できるものとはいえない。即ち、ポリビニルブチラールシートは、その表面にブロッキング防止のためにでん粉や重炭酸ナトリウムが付着されており、使用に先立つて、それを水洗除去し、乾燥、潤湿しなければならない。また、貼り合せには、樹脂の流動性が悪いためオートクレーブを用いる必要があり、従つて工程時間が長く、自動化にも適さない。更に、品質的には、吸水率が高いため対湿度特性が悪く、長時間高湿度下に放置されると失透現象を起し、光線透過率が低下するばかりではなく、接着強度も著しく低下し、上部透明保護材、下部基板保護材と太陽電池素子との界面で剥離現象を起す。また、低温特性（柔軟性）が必ずしもよくない。

こうした問題点のあるポリビニルブチラールシートに代つて、エチレン-酢酸ビニル共重合体シ

トが太陽電池モジュールの低コスト化の観点から、最近検討され始めている。しかしながら、通常用いられているエチレン-酢酸ビニル共重合体では、太陽電池用の充填接着材として求められている特性を満足させることができない。即ち、この共重合体中の酢酸ビニル含量が増すと、透明性、柔軟性などは向上するが、シートの成形性、アンチブロッキング性などが悪化し、その両方の特性を同時に満足させることが難しく、また耐熱性、耐光性も不十分である。更に、太陽電池モジュールの信頼性を決定づける上部透明保護材および下部基板保護材との耐久接着性も十分ではない。

更に、充填接着材シートの形状の点からみて、エンボス模様が片面にしかあるいは両面共施されていないシートは、アンチブロッキング性が不十分なための作業性の低下、あるいは帯電性に起因するトラブルなどが避けられないという欠点がみられる。また、これらのシートでは、太陽電池モジュール作成のための真空加熱貼り合せ時に脱気が十分行われず、このため気泡の生成トラブルを

避けることができない。この気泡の生成を避けるためには、ガラス繊維などのスペーサを基材とシートとの間に挿入する必要があり、これは貼り合せ過程が煩雑となるだけでなく、光学性にむらのある貼り合せしか行えないなどの欠点がみられた。

このような経緯から、両面にエンボス模様を施したシートが好適と考えられたが、本発明者らの検討によれば、その製造上に以下のような問題点がみられた。

太陽電池モジュールに用いられるシートは、一般に0.2～1mm程度の厚さのものであり、かかるシートの成形は、T-ダイシート成形機やインフレーション法シート成形機などを用いて普通行われるが、後者の方法は内面ブロッキングの点から不適當であつた。

T-ダイシート成形機は、通常2本乃至3本ロール方式の引取ラインが用いられ、いずれの場合にもT-ダイから押出された溶融ウェブは、2本のロールの間を通して圧着し、冷却固化させて行わ

れる。この際用いられるロールがいずれもエンボス模様を施した金属ロールである場合、実用上成形可能なシートの最低の厚さは0.8～1mm程度であり、これ以下の厚さでは金属ロール間のクリアランスが小さく、調整が困難であつたり、また2本の金属ロールが接することによるロールの損傷の恐れが大きいなどの問題を生ずる。

このため、厚さが1mm以下のシートのエンボス加工には、その内の1本に通常ゴムロールが使用されるが、このラインで製造されたシートは、ゴムロールの転写面のエンボスが不十分なため、前述した気泡の生成が不可避であつた。また、ゴムロールの転写面での帯電性が著しくて異物付着が生じ易く、更にロール状または枚葉状に重ねられたシートを巻き出したり、一枚ずつ取り出したりする際に、ブロッキングによる作業性の低下が避けられなかつた。

この他、シートに成形した後、エンボス加工機械によつてシートの両面をエンボス加工する方法も考えられるが、用いられるロールが2本の金属

ロールあるいはその内の1本をゴムロールとした場合にも、上記と同様の欠点を避けることができない。

本発明者らは、エチレン系共重合体シートにみられる成形材料面からの前記欠点およびそれをエンボス加工する際にみられる成形加工上の上記欠点を解消すべく種々検討の結果、エチレン系共重合体および有機過酸化物を含有する成形材料から成形され、その両面にエンボス模様が施されている充填接着材シートが、前記所望の目的を有効に達成せしめることを見出した。

即ち、かかる充填接着材シートは、ポリビニルブチラールシートにみられるような洗浄、乾燥および調湿設備を必要とせず、またオートクレーブなどの高価な設備も必要ではなく、安価な真空加熱設備による貼り合せが可能であり、ガラスクロススペーサなどの脱気のための材料を必要とせず、更に液状シリコン樹脂やポリビニルブチラール樹脂と比較してより廉価であつて、太陽電池モジュール作製のための貼り合せ課程の自動化、短

縮化および低コスト化を達成せしめるばかりではなく、以下に述べる成形方法によつて行われるシートのエンボス加工性も良好であり、またエンボス模様を施したシートは、シートの帯電に基因する異物混入を防止でき、またブロッキングトラブルを解消できるなどの効果をも奏する。

充填接着材シートは、その両面に好ましくは深さが0.03mm以上のエンボス模様が施されており、次のような方法で製造される。

(1) エチレン系共重合体および有機過酸化物を含有する、ドライブレンドされた成形材料を、該有機過酸化物が実質的に分解しない温度でT-ダイ押出機から溶融ウェブとして押出し、エンボス加工された剥離紙と共に、エンボス模様を刻設した冷却ロールと圧着ゴムロールとの間を通して圧着し、冷却固化させることにより両面にエンボス模様を施したシートを成形する方法

(2) エチレン系共重合体および有機過酸化物を含有する、ドライブレンドされた成形材料を、該有機過酸化物が実質的に分解しない温度でT-ダイ

レンとプロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1などの α -オレフィンとの共重合体、更にはエチレン-ビニルエステル-不飽和脂肪酸3元共重合体、エチレン-不飽和脂肪酸エステル-不飽和脂肪酸3元共重合体またはそれらの金属塩（アイオノマー樹脂）などが用いられる。

これらのエチレン系共重合体の中で、経済性の点からみて最も好ましいものはエチレン-酢酸ビニル共重合体であり、その場合共重合体中の酢酸ビニル含量は約20～40重量%、好ましくは約25～40重量%のものが適する。酢酸ビニル含量がこれより少ないと、光線透過率が低くなつてモジュールの発電効率が小さくなり、また弾性モジュラスが高くなつて、発電素子が熱膨張収縮のため、破壊する危険性が増してくる。ただし、上部透明保護材下面に形成させた太陽電池素子の下に充填接着材シートを貼り合わせる態様にあつては、その部分の光線透過率は関係がないので、酢酸ビニル含量が約20重量%以下のエチレン-酢酸ビニル共重合体を用いることもできる。一方、これ以上

押出機から溶融ウェブとして押出し、エンボス模様を刻設した冷却ロールと圧着ゴムロールとの間を通して圧着し、一旦冷却固化させて片面エンボスシートとした後、該片面エンボスシートの非エンボス面側に剥離紙を重ね、インラインまたはオフラインで、剥離紙と接していないウェブ表面を前記有機過酸化物が実質的に分解しない温度に再度加熱し、剥離紙積層ウェブをロールと圧着ゴムロールとの間を通して圧着し、冷却固化させることにより両面にエンボス模様を施したシートを成形する方法

本発明で用いられるエチレン系共重合体としては、光線透過率が約80%以上、好ましくは約90%以上で、弾性モジュラスが約1～30MPa、好ましくは約3～12MPaのものが、適当な共重合体として用いられる。具体的には、例えばエチレンと酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステルとの共重合体、エチレンとアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチルなどの不飽和脂肪酸エステルとの共重合体、エチ

レンと酢酸ビニル含量が増すと、シートの押出成形性が悪化すると共に、得られるシートのべたつきが増してブロッキングし易くなる。

かかるエチレン共重合体中に含有される有機過酸化物は、これらを必要に応じて添加される耐光安定剤と共に混合して押出機でシート成形する際の成形温度およびこの温度に維持される時間において実質的に分解せず、しかもモジュール化過程でエチレン共重合体の分解温度以下の温度で速かに分解するようなものが用いられる。一般には、約90～190℃、好ましくは約120～160℃の分解温度（半減期が1時間である温度）を有するものが用いられる。

かかる有機過酸化物としては、例えば第3ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、第3ブチルパーオキシアセテート、第3ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス（第3ブチルパーオキシ）ヘキサン、ジ第3ブチルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス（第3ブチルパーオキシ）

ヘキシシン-3、1,1-ビス(第3ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(第3ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、メチルエチルケトンパーオキシサイド、2,5-ジメチルヘキシル-2,5-ビスパーオキシベンゾエート、第3ブチルヒドロパーオキシサイド、p-メタンヒドロパーオキシサイド、ベンゾイルパーオキシサイド、p-クロルベンゾイルパーオキシサイド、第3ブチルパーオキシイソブチレート、ヒドロキシヘブチルパーオキシサイド、クロルヘキサノンパーオキシサイドなどが挙げられる。

これらの有機過酸化物は、太陽電池モジュールの貼り合せ課程の際の加熱で、エチレン共重合体が架橋化し、耐熱性を向上させ、かつ接着性の向上に寄与するのに必要な量だけ添加される。一般には、エチレン共重合体100重量部に対し約0.1～5重量部、好ましくは約0.5～3重量部の有機過酸化物が添加される。添加割合がこれより少ないと、透明性、耐熱性および接着性が十分ではない。

以上述べた如きエチレン系共重合体および有機過酸化物を含有する成形材料から成形され、後述するような具体的な方法によつてその両面にエンボス模様を施したシートは、その後必要に応じてその表面にプライマ-処理が行われる。プライマ-処理は、エンボスシートをカップリング剤の溶液槽中に通し、シート表面にカップリング剤の層を形成させることにより、一般に行われる。

カップリング剤としては、一般式 $RSiX_n$ (ここで、Rはビニル基、アミノアルキル基、メタクリロキシアアルキル基、アクリロキシアアルキル基、メルカプトアルキル基、エポキシ基の如き反応性有機基であり、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、アセトキシ基の如き加水分解し得る基である) で示される有機シラン化合物、一般式 $R'_nSi(OOR'')_4-n$ (ここで、R'はビニル基またはアルキル基であり、R''は炭化水素基であり、nは1～4の整数である) で示される有機シラン過酸化物または一般式 $R''OYSi(OYR'')_3$ (ここで、R''はアルキル基であり、Yはカルボキシル基、ホスファイト基、ピロホスフ

充填接着材に対して、より厳しい耐光性が要求される場合には、耐光安定剤を添加しておくことが好ましく、例えば2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-エーオクトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系、2-(2'-ヒドロキシ-3,5'-ジ第3ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5-第3オクチルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系、フェニルサリチレート、p-オクチルフェニルサリチレートなどのサリチル酸エステル系、ニッケル錯塩系、ヒンダードアミン系などが耐光安定剤として用いられる。これらの耐光安定剤はまた、ヒンダードフェノール系、ホスファイト系などの酸化防止剤と併用することによつて、そこに相乗効果が期待できる場合もある。

エート基、ホスファイト基またはスルホニル基であり、Zは水素原子、アミノ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、アクリル基またはメタクリル基である)で示される有機チタネ-ト化合物などを代表的な例として挙げることができる。

これらのカップリング剤については、当然要求される良好な接着機能に加えて、エチレン系共重合体との混練性および相溶性、臭気、耐光性、インターコネクターなどに対する非腐食性、コストなどに考慮を払う必要がある。かかる観点からみて好ましいカップリング剤は、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどの不飽和基またはエポキシ基を有する有機シラン化合物である。

カップリング剤として有機シラン過酸化物を用

いる場合には、その分解温度（半減期が1時間である温度）が約90～190℃、好ましくは約120～160℃であるものが適している。かかる有機シラン過酸化物として、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OOC}-t\text{-Bu})_3$ 、 $\text{OH}_2\text{—OHSi}(\text{OOR}^*)$ （ここで、 R^* は第3ブチル基、クミル基、p-メンチル基である）などを例示することができる。

これらのカップリング剤を含むプライマーは、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、塩素化炭化水素、アルコール、ケトン、エステルなどの有機溶剤、水または水溶性有機溶剤と水との混合溶剤の溶液として用いられる。カップリング剤のプライマー中の濃度としては、接着性能および経済性の点から約0.1～10%、好ましくは約0.5～5%程度が適している。

プライマー処理を行わずに充填接着材シートを用いることもでき、この場合には充填接着材シートが接着されるべき相手材の方にプライマー処理しておくことが望ましい。

かかるカップリング剤によるプライマー処理に

脂にグラフト化され、このグラフト化されたカップリング剤がより強固な接着の形成に参与するものと考えられる。

かかる観点から、エチレン系共重合体およびカップリング剤、特にシラン変性エチレン系共重合体を併用する代りにシラン変性エチレン系共重合体を有機過酸化物と共に用いた成形材料が考えられ、事実かかる成形材料から成形されたシートは、更に良好な接着性を示している。なお、この場合、有機過酸化物と共にシラノール触媒、例えばジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエートなどを始めとする各種の有機金属化合物などを併用すると、耐水性などが更に改善される。

エチレン系共重合体のシラン変性は、前記カップリング剤として示されたようなシラン化合物を、好ましくは有機過酸化物などのフリーラジカル生成化合物の存在下に、一般に約140℃以上の温度に加熱して反応させることにより行われる。

この反応の際、シラン変性剤の一部が未反応の

代えて、同じカップリング剤自体をエチレン系共重合体および有機過酸化物と共に成形材料中に含有せしめ、その成形材料から充填接着材シートを成形することもできる。この場合には、カップリング剤は、エチレン系共重合体100重量部に対し、経済性および接着性の観点から一般に約0.1～10重量部、好ましくは約0.5～5重量部の割合で用いられる。そして、これと有機過酸化物との組合せにより、より強固にして実用上有益な接着力を与える。即ち、カップリング剤または有機過酸化物のみを用いた場合と比較して、これらを組合せて用いた場合の方が明らかに接着性が向上する。

この原因については十分に説明されていないが、例えば不飽和基を有するシランカップリング剤を用いた場合、加熱貼り合せ時に有機過酸化物が分解し、エチレン系共重合体にラジカルを生成させ、このポリマーラジカルの過半はエチレン系共重合樹脂の架橋反応に参与するものとみられるが、残りの一部はシランカップリング剤の不飽和基と反応し、即ちカップリング剤がエチレン系共重合樹

まま残ることもあるが、この未反応の化合物は、シラン変性エチレン系共重合体をシートに成形した場合臭気の発生源とはなるものの、品質上は別に問題とならない。必要があれば、この未反応化合物を、ベント型押出機などを用いる周知の技術により、予め除去することができる。変性樹脂中のシラン基の含量は、特に限定されないものの、架橋反応性、接着性および経済性などの観点から、一般に約0.1～10重量%、好ましくは約0.3～3重量%の範囲にある。変性樹脂は、シラン変性エチレン系共重合体と未変性のエチレン系共重合体とのブレンド体として用いられることもでき、この場合には、両者の合計重量に対しこのシラン基の含量の範囲が一般に用いられる。

用いられる未変性のエチレン系共重合体は、それとブレンドされるシラン変性エチレン系共重合体のシラン変性前の化学構造と同一かあるいはそれに近い化学構造のものであることが望ましく、一般に酢酸ビニル含量が約20～40重量%のエチレン—酢酸ビニル共重合体などが用いられる。ま

た、これらのエチレン系共重合体（シラン変性および未変性のエチレン系共重合体を指している）は、同程度の熔融流動性を有するもの同士を用いることが好ましい。なぜならば、これらの化学構造や熔融流動性の類似性は、シート成形時に熔融混練性、ひいては貼り合せ後の光学性、接着性などに影響を及ぼすからである。そして、一般には、シラン変性エチレン系共重合体 100 重量部当り未変性のエチレン系共重合体が約 500 重量部以下の割合でブレンドして用いられる。

エチレン系共重合体、エチレン系共重合体とカップリング剤あるいはシラン変性エチレン系共重合体（以下エチレン系共重合樹脂と総称する）をそれぞれ有機過酸化物と併用した成形材料からのエンボスシートの成形は、前記した(1)および(2)の方法に従って、具体的には次のようにして行われる。

まず、エチレン系共重合樹脂、有機過酸化物および必要に応じて耐光安定剤などを、予め周知の混合装置、例えばリボンブレンダー、タンブラー

ロール 6 との間を通すことにより圧着し、その後二次冷却ロール 7 を通過させて冷却固化させ、ガイド 8 および剥離ロール 9 , 9' を経て、両面エンボスシートは巻取ロール 10 に、また剥離紙は巻取ロール 11 にそれぞれ巻き取るという一連の操作が行われる。

第 2 図に示された成形方法では、T-ダイ 1 から押出された熔融ウェブ 2 は、エンボス模様を刻設した冷却ロール 5 と圧着ゴムロール 6 との間を通すことにより圧着し、その後二次冷却ロール 7 を通過させ、一旦冷却固化させて片面エンボスシート 12 とした後、巻取ロール 3 から巻き出されたエンボス加工された剥離紙 4 をこの片面エンボスシートの非エンボス面側にガイド 13 , 13' を用いて重ね、剥離紙と接していないウェブ表面を赤外線ヒーター 15 を用いて有機過酸化物が実質的に分解しない温度に再度加熱し、この剥離紙積層ウェブをロール、必要に応じてエンボス模様を刻設したロール 5' と圧着ゴムロール 6' との間を通して圧着し、ガイド 15 , 16 間の二次冷却ロール 7 を

ミキサーなどでドライブレンドし、押出機のホッパーから供給する。押出機は、有機過酸化物が実質的に分解しない温度でドライブレンド物を熔融混練する機能を有するものであればよく、通常用いられているポリエチレン成形用の単軸押出機で構わない。押出機で熔融混練された樹脂は、有機過酸化物が実質的に分解しない温度に加温された T-ダイに導かれ、熔融ウェブとして押出される。ここで用いられる T-ダイは、熔融樹脂を熔融状態のままシート状に押出す機能を有するものであればよく、通常のポリエチレン成形用ストレートマニホールドタイプの T-ダイなどを用いることができる。

T-ダイより押出された熔融ウェブは、図面の第 1 ~ 2 図に示されるような方法によつて、エンボスシートに成形される。

第 1 図に示された成形方法では、T-ダイ 1 から押出された熔融ウェブ 2 は、巻取ロール 3 から巻き出されたエンボス加工された剥離紙 4 と共に、エンボス模様を刻設した冷却ロール 5 と圧着ゴム

通過させて冷却固化させ、剥離ロール 9 , 9' を経て、両面エンボスシートは巻取ロール 10 に、また剥離紙は巻取ロール 11 にそれぞれ巻き取るという一連のインライン上での操作が行われる。

なお、剥離紙は、両面エンボスシートの使用直前にそれから剥離させることもできるが、第 1 ~ 2 図に示された態様の如く、剥離紙を巻取ロールに巻き取つておけば、それを再使用することができるので、コスト的には有利となる。

シートの両面に設けられるエンボス模様は、縞、布目、梨地、皮紋、ダイヤ格子、合成皮革模しほ模様などの細かい模様が適しており、真空加熱貼り合せ時の脱気などの目的には花柄や幾何模様などの大柄な模様は好ましくない。模様の大きさは、エンボス模様の凸部または凹部の中、面積の多い部分の重心から面積の少ない部分への最短距離が短い方が好ましく、この距離は通常 10 mm 以下、好ましくは 2 mm 以下である。また、エンボス模様の溝の深さまたは凸部と凹部との間のクリアランスは、一般にコストの点から 0.1 ~ 1 mm に設定さ

れるシートの厚さに対し、通常 0.03 mm 以上、好ましくは 0.1 mm 以上である。なお、シート両面のエンボス模様の性状は、それぞれ同一であつてもまた異なつていてもよい。

かかるエンボス模様の形成は、前述の如くシートの片面側がエンボスロールまたはエンボス模様の刻設した冷却ロールとの圧着によつて行われ、他の片面側はエンボス模様が加工された剥離紙との圧着によつて行われる。エンボス加工剥離紙としては、ポリウレタンやポリ塩化ビニルなどの合成皮革に用いられる所謂工程紙が、その良好な剥離性の点から好適に用いられる。粘着ラベルなどに用いられる剥離紙は、シートとラミネートした場合、剥離抵抗が小さすぎるために引取ライン中でトラブルを生じ易いのであまり好ましくない。

剥離紙として好んで用いられる工程紙は、大別してシリコン塗布タイプと非塗布タイプとがあり、本発明では前者が好適である。即ち、シリコン塗布タイプのものは、一般的に紙/ポリエチレン/シリコン樹脂という構成からなり、好適な剥離抵

抗性を有している。非塗布タイプのもは、剥離面がポリプロピレン、ポリ(4-メチルペンテン-1)などからなり、剥離抵抗が大きすぎるのであまり好ましくない。

工程紙のエンボス加工は、エンボス加工され易い工程紙(例えば創研加工製品 EV 130 TA-7 R-4, EV 130 TA-7 R-10 など)をエンボス機械を用いて加工する方法によつて一般的に行われるが、既にラミネートされた工程紙を加工するのではなく、所謂抄紙の段階でエンボス模様が施された所謂クレープ紙を用い、これにポリエチレンおよびシリコン樹脂をラミネートさせたものであつてもよい。

これらのエンボスロールまたはエンボス模様の刻設した冷却ロールとエンボス加工剥離紙とを用い、前記したような工程によつて行われる本発明シートの製造法は、安価な設備と廉価な副資材とによつて、厚さが 0.1 ~ 1 mm という薄いシート上に深さが 0.03 mm 以上のエンボス模様のシートを両面に施すことが可能であるばかりではなく、エン

ボスロールの損傷の恐れもなく、また両面にエンボス模様が施されていることから、帯電による異物の混入やシートのプロキックによる貼り合せ作業時の能率の低下などをいずれも回避することができ、更に以下に述べる貼り合せの際に、脱気のための副資材を必要とはせず、光学的にもすぐれた貼り合せ品を得ることができるなどの数々のすぐれた効果を奏する。

本発明に係る充填接着材シートを用いての太陽電池のモジュール化は、次のようにして行なうことができる。

太陽電池素子がシリコン半導体やセレンの半導体ウェハからなる場合には、これらの太陽電池素子を少なくとも2枚の充填接着材シートで挟み、更にその両側に必要に応じて界面活性剤溶液や有機溶媒による洗浄処理あるいはコロナ放電や化学薬品などによる表面処理がなされた保護材、即ち上部透明保護材と下部基板保護材とを重ねた状態で、真空下で加熱接着させて貼り合せることにより行われる。この際、下部基板保護材、充填接着材シ

ート、太陽電池素子、充填接着材シートおよび上部透明保護材を順次重ね合せまたは配列してモジュールの貼り合せを行なうことが工業的には好ましく、また太陽電池素子を有機過酸化物を含有するエチレン系共重合体からなる少なくとも2枚の充填接着材シートで予めラミネート化し、上部透明保護材および下部基板保護材と貼り合せてもよい。加熱は、充填接着材シート中に添加されている有機過酸化物が完全に分解する迄行なうことが望ましい。この加熱処理によつて、充填接着材と外部各保護材とは強固に接着され、太陽電池素子が2枚の充填接着材シートでラミネート化され、かつそれがその上部透明保護材と下部基板保護材とに強固に貼り合された太陽電池モジュールがそこに形成される。

また、太陽電池素子がガラス、プラスチック、セラミック、ステンレスなどの保護材上に形成されている場合には、充填接着材シートを中間層とし、いずれか一方の保護材の内面(充填接着材シート接触面)上に太陽電池素子を形成させた上

部透明保護材および下部基板保護材を前記中間層充填接着材シートの上に重ねた状態で、具体的には下部基板保護材上面に形成させた太陽電池素子の上に充填接着材シートおよび上部透明保護材を、または上部透明保護材下面に形成させた太陽電池素子の下に充填接着材シートおよび下部基板保護材をそれぞれ順次重ねた状態で、これを前記の場合と同様に真空下で加熱接着させると、太陽電池素子を形成させた一方の保護材、充填接着材シートおよび他方の保護材が強固に貼り合された太陽電池モジュールがそこに形成される。

このようにして、本発明に係る充填接着材シートを用いる方法によつて接着し、形成された太陽電池は、保護材と充填接着材との剥離強度が大きく、湿度条件下における耐剥離性にすぐれているなどの良好な初期接着性および耐久接着性を示し、また紫外線照射に対する変化が少なく、光線透過率も良好であるなど、太陽電池モジュールに求められる諸特性をいずれも十分に満足させ、また自動化および短縮化された貼り合せを可能とするな

どの効果を奏するが、特に充填接着材シートがエンボス加工されているため、シートのブロッキング防止および太陽電池のモジュール化過程での脱気に対し、特に有効である。

気泡の存在は、外観を悪化させるばかりではなく、接着性や耐熱性をも低下させる。即ち、この充填接着材シートにあつては、加熱による有機過酸化物の分解が、接着性や耐熱性に強い相関関係を有するところ、気泡が存在するとその部分の熱伝導が大幅に低下し、結局は有機過酸化物の分解を抑制することになるので、気泡の存在は絶対に回避されなければならないのである。

しかるに、本発明に係る充填接着材シートは、気泡を生じ難いこと前述の如くであり、従つて真空加熱方式によつて良好な品質の各種貼り合せ品を容易に連続的に得ることが可能であり、従来のポリビニルブチラールシートによる貼り合せと比較しても、充填接着材シート自体が廉価であるばかりではなく、シートの洗浄、乾燥、調湿などの設備やオートクレープなども必要とはせず、結局

設備面からみてもそのコストは安価である。

次に、実施例について本発明を説明する。

実施例 1

エチレン-酢酸ビニル共重合体（三井ポリケミカル製品エパフレックス #250、酢酸ビニル含量 28 重量%、メルトインデックス 15 g/10 分）100 部（重量、以下同じ）、第 3 ブチルパーオキシベンゾエート 1.4 部、2-ヒドロキシ-4-n-オクチルベンゾフェノン 0.25 部およびテトラキス〔メチレン-3-（3',5'-ジ第 3 ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン 0.1 部を、タンブラーミキサでドライブレンドした。このドライブレンド物を、T-ダイ押出成形機（モダンマシンナリ-社製、単軸、口径 65 mm、ポリエチレン用フルフライトメ-タ-リングタイプスクリュ-、ストレートマニホールドタイプ T-ダイ）に供給し、シート状の溶融ウェブを押し出した。ダイ出口での樹脂温度は 95℃であり、押出機および T-ダイの設定温度を 110℃以下とした。また、スクリュ-の回転数は、30 rpm であつた。

T-ダイより押出された溶融ウェブを、前記説明の第 1 図に示されるような工程に従つてエンボス加工した。エンボス加工剥離紙としては、エンボス加工された工程紙（創研加工製品 EV 130 TA-7 R-4、シリコン塗布タイプ）が用いられ、この工程紙には細かな波紋の模様が生じ、エンボス加工されている。また、冷却ロールに刻設された模様はダイヤ格子であり、その格子間隔は 0.5 mm、深さは 0.2 mm である。圧着ゴムロールに被覆されているゴムは、材質がショア硬度 A で 65 のシリコンゴムであり、その表面は研磨仕上げされている。引取ライン中で互いに剥離されたシートと剥離紙とは、センタードライブ方式の二軸巻取機でそれぞれ別々に巻き取られた。

このようなエンボス模様をそれぞれ両面に設けたシートは、坪量 670 g/m²であり、その帯電圧を測定したところ、0.2 kV 以下であつた。従つて、このシートは帯電がなく、巻き出し抵抗も小さく、またシートを重ねてもブロッキングが少ないなどの良好な性質を示している。

このようにして成形された充填接着材シートを用いての太陽電池のモジュール化を、次のようにして行なった。即ち、酢酸でpHを2〜3に調整した水溶液の中に、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学製品 KBM-503）を3重量%溶解させたプライマ-を、強化白板ガラス（厚さ3mm）およびポリフッ化ビニルシート（デュボン社製品テドラ-400 BS 30 WH）の接着すべき面にコーティングし、溶媒を乾燥した。

強化白板ガラスの上に、前記エンボス模様を施したシートを置き、更にその上に複数個の太陽電池用シリコン半導体ウェハをインターコネクターを用いて直列に配列し、その上に再び前記エンボス模様を施したシートを置き、更にポリフッ化ビニルシート、ポリエステルフィルム（厚さ0.5mm）およびアルミニウム板（厚さ0.5mm）を順次重ね、積層体を形成させた。

この積層体を、脱気室がシリコンゴムで2室に分離された真空ラミネ-タ-の下室に入れ、まず2室共1mmHgに減圧にし、そのまま真空ラミネ-

タ-を30℃のオーブン中に入れ、4℃/分の割合で昇温させ、120℃に達した時点で真空ラミネ-タ-の上室を10分間かけて大気圧に戻し、この間更に150℃迄昇温させ、加圧した。このままの状態ですぐに1時間加熱加圧を続けた後冷却し、下室を大気圧に戻すことによつて、真空ラミネ-タ-を積層体から取り出し、アルミニウム板およびポリエステルフィルムを順次取り除き、モジュールを得た。

このモジュール中には、気泡の存在が認められず、また発電素子にも異常がなかった。更に、このモジュールについて、高温90℃、4時間—低温40℃、4時間を1サイクルとするヒートサイクル試験を実施したが、20サイクル実施後のモジュールには、発電素子の配列を含め、外観には何ら異常は認められなかった。

実施例 2

エチレン—酢酸ビニル共重合体（三井ポリケミカル製品エバフレックス #150、酢酸ビニル含量33重量%、メルトインデックス30 g/10分）100

部、2,5—ジメチル—2,5—ビス（第3ブチル—オキシ）ヘキサシ 1.4 部、2—ヒドロキシ—4—エーオクチルベンゾフェノン 0.25 部、ビス（2,2,6,6—テトラメチル—4—ピペリジン）セバケート 0.1 部およびトリス（混合モノ・ジノニルフェニル）ホスファイト 0.2 部について、実施例 1と同様にしてドライブレンドした。

T—ダイより押出された溶融ウェブを、実施例 1と同様にエンボス加工した。ただし、工程紙としてダイヤ格子模様（格子間隔1mm、深さ0.4mm）がエンボス加工されたものが用いられ、また冷却ロールとして梨地ロール（梨地深さ0.15mm）が用いられた。

このようなエンボス模様をそれぞれ両面に設けたシートは、坪量が770 g/m²であり、このシートを用いて実施例 1と同様に作成したモジュール中には、気泡の存在が認められず、また発電素子にも異常がなかった。更に、このモジュールについて、20サイクルのヒートサイクル試験を実施したが、実施後のモジュールには、発電素子の配列

を含め、外観には何ら異常が認められなかった。

実施例 3

実施例 2において、更に γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1.0^部を加えてドライブレンドし、エンボスシートを成形した。

得られたエンボス模様をそれぞれ両面に設けたシートは、坪量が800 g/m²であり、このシートを用いて実施例 1と同様に作成したモジュール中には、気泡の存在が認められず、また発電素子にも異常がなかった。更に、このモジュールについて、20サイクルのヒートサイクル試験を実施したが、実施後のモジュールには、発電素子の配列を含め、外観には何ら異常が認められなかった。

実施例 4

実施例 1のプライマ-処理強化白板ガラス2枚の間に、中間層として実施例 1で用いられたエンボス模様をそれぞれ両面に設けたシートを重ね合せ、これを真空ラミネ-タ-に入れ、室温下に1mmHgに減圧にした後、そのまま真空ラミネ-タ-共110℃のオーブン中に入れ、20分間かけて

150℃に昇温させた後、更に150℃で1時間減圧下に加熱した。オープン中から取り出し、冷却後、大気圧に戻した。

得られた合せガラスは、厚さが 6.4 ± 0.1 mmで、気泡は認められず、450 nmにおける光線透過率は86%と良好であつた。

実施例 5

実施例 2 で用いられたエチレン—酢酸ビニル共重合体 100 部に、ビニルトリメトキシシラン 2.0 部および第 3 ブチルパーオキサイド 0.2 部を加え、200℃でスクリュ—型押出機から押出し、シラン変性エチレン—酢酸ビニル共重合体（メルティンデックス 9 g/10 分、190℃）を製造した。

このシラン変性共重合体中の未分解第 3 ブチルパーオキサイドをメタノールで抽出し、ガスクロマトグラフィ—によつて分析したところ、その含有量は 0.1 重量%以下であつた。また、灰化分析によつて、共重合体中のシラン基を測定したところ、その含有量は 1.5 重量%であつた。

このようなシラン変性エチレン—酢酸ビニル共

電素子にも異常がなかつた。更に、このモジュールについて、20 サイクルのヒートサイクル試験を実施したが、実施後のモジュールには、発電素子の配列を含め、外観には何ら異常が認められなかつた。

比較例 1

実施例 1 において、他のエチレン—酢酸ビニル共重合体（三井ポリケミカル製品エバフレックス 550、酢酸ビニル含量 14 重量%、メルティンデックス 15 g/10 分）を用い、樹脂温度 110℃で溶融ウェブを押出し、エンボス模様が両面に施されたシートを成形した。

このシートを用い、実施例 4 と同様にして合せガラスを作成すると、その光線透過率は 68%であつた。

比較例 2

実施例 1 において、第 3 ブチルパーオキシベンゾエートは無添加として、エンボス模様が両面に施されたシートを成形し、次いでこのシートを用いてモジュールを作成した。

重合体を未変性エチレン—酢酸ビニル共重合体の代りに用い、実施例 1 と同様にした成形されたエンボス模様をそれぞれ両面に設けたシートは、坪量が 830 g/m²であり、このシートを用いてやはり実施例 1 と同様に作成したモジュール中には、気泡の存在が認められず、また発電素子にも異常がなかつた。更に、このモジュールについて、20 サイクルのヒートサイクル試験を実施したが、実施後のモジュールには、発電素子の配列を含め、外観には何ら異常が認められなかつた。

実施例 6

実施例 1 において、工程紙を用いずに、前記説明の第 2 図に示される如くにして、片面エンボスシートを得た。この片面エンボスシートおよび実施例 1 で用いられた工程紙を用い、その後もやはり第 2 図に示されるような工程に従つて、両面にエンボス模様を設けたシートを成形した。

このシートの坪量は 650 g/m²であり、このシートを用いてやはり実施例 1 と同様に作成したモジュール中には、気泡の存在が認められず、また発

得られたモジュールには、気泡は認められなかつたが、発電素子の一部に破れがみられた。また、ヒートサイクル試験では、20 サイクル実施後に発電素子の配列が一部乱れていた。更に、実施例 4 と同様にして作成された合せガラスは、その厚さが 1.1 ~ 1.6 mmであり、中間膜として用いられたエンボス加工シートの流動が著しいことが分つた。

比較例 3

実施例 1 において、エンボス加工された剥離紙を全く使用せずに、片面にのみエンボス模様が施されたシート（エンボス面の凹凸深さ 0.15 ~ 0.2 mm、非エンボス面のそれは 0.03 mm以下）を成形した。

シートの非エンボス面の帯電圧を測定したところ、0.3 ~ 1.8 kVであり、かなり帯電していた。また、このシートのロール巻きから、シートの一部を巻き出そうとしたところ、ブロッキングが生じ、巻き出しが容易ではなかつた。更に、このシートを用い、モジュールを作成したところ、その一部に気泡の存在が認められた。

4 図面の簡単な説明

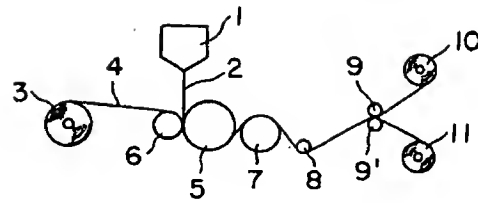
第1図および第2図は、いずれも本発明に係る充填接着材シートの成形方法の一態様を示す概略図である。

これらの図面において、符号1はT-ダイ、2は溶融ウェブ、4はエンボス加工剥離紙、5はエンボス模様を刻設したロール、6は圧着ゴムロール、7は二次冷却ロール、10および11は巻取ロール、そして15は赤外線ヒーターをそれぞれ指示する。

代理人

弁理士 吉 田 俊 夫

第1図



第2図

